

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 03:35:21 JST 06/26/2008

Dictionary: Last updated 05/30/2008 / Priority: 1. Chemistry / 2. Mechanical engineering / 3. Technical term

FULL CONTENTS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the sheet steel which laminated resin containing polyethylene terephthalate When the polarization direction measures the Raman spectrum of a resin layer cross section on conditions vertical to a film plane by the laser Raman spectroscopy using the laser light of linearly polarized light, Laminated steel excellent in working adhesion with which thickness of the field where the full width at half maximum to which the Raman shift originated in about [1730cm⁻¹] one C=O stretching vibration becomes one or more [25.0cm⁻¹] is characterized by being 1.0 micrometers or more and 6.0 micrometers or less from a resin layer / sheet-steel interface.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is laminated steel used for a beverage can etc., and relates to laminated steel excellent in working adhesion.

[0002]

[Description of the Prior Art] The ingredient which laminated the biaxial orientation nature polyethylene terephthalate film which is excellent in workability or elongation and is rich in barrier nature as laminated steel for beverage cans from the former in the sheet steel is offered. In order to secure workability and various characteristics of shock resistance, this ingredient controls highly the layer configuration (crystallinity change) of the thickness direction of a laminate film, and is manufactured. The laminated film has the two-layer structure of an amorphous layer [/ near the interface with the ground sheet steel], and the other orientation crystal layer (Miyazawa et al. [for example,]: surface technical vol.47, No.8,677 (1996), JP,S60-47103,B, etc.). It is for making it the above two-layer structure giving the opposite engine performance of working adhesion and shock resistance required as a beverage can, and an amorphous layer gives working adhesion and the orientation crystal layer has given shock resistance, respectively. In using it for a beverage can application, it is indispensable to make a laminate film into a two-layer configuration as mentioned above.

[0003] The thinning of the can is attained in recent years by canning by the strong processing which is not in the former for the cost cut by a weight saving. Even if it receives such strong processing, in order to give the corrosion resistance excellent in the can, it is necessary to raise the adhesion of a laminate

film.

[0004] As a method of raising the adhesion of a laminate film, the sheet steel which controlled the specific surface area of the chromium oxide of a ground steel sheet surface in the specific range at JP,H9-123342,A is proposed.

[0005]

[Problem to be solved by the invention] When using it for a beverage can application, it is heat-treated for retort germicidal treatment. With heat treatment, a non-orientation crystal generates in the amorphous layer of the film near the interface with the ground sheet steel, and the exfoliation in a film arises. Therefore, laminated steel needs it not only to be able to excel in the adhesion of a laminate film and the ground sheet steel, but to excel in a film's own workability and to be able to prevent the exfoliation in a film.

[0006] In order for the proposal of said JP,H9-123342,A to raise the adhesion of a laminate film and the ground sheet steel, it is effective, but there is a problem that exfoliation occurs within a film.

[0007] This invention prevents the exfoliation in a laminate film, and aims at offering laminated steel excellent in working adhesion.

[0008]

[Means for solving problem] In order for this invention persons to prevent the exfoliation in a film of a laminate film and to raise the working adhesion of laminated steel [specifying and controlling a layer configuration based on the result obtained by laser Raman spectroscopy, as a result of considering the amorphous configuration of a film // near the interface with the ground sheet steel / that controlling still more highly is effective and examining it wholeheartedly] It found out that laminated steel excellent in working adhesion could be offered.

[0009] In the sheet steel which laminated the resin with which the architecture of this invention which solves said technical problem contains polyethylene terephthalate (henceforth PET) When the polarization direction measures the Raman spectrum of a resin layer cross section on conditions vertical to a film plane by the laser Raman spectroscopy using the laser light of linearly polarized light, The thickness of the field where the full width at half maximum to which the Raman shift originated in about [1730cm-] one C=O stretching vibration becomes one or more [25.0cm-] is the laminated steel excellent in working adhesion characterized by being 1.0 micrometers or more and 6.0 micrometers or less from a resin layer / sheet-steel interface.

[0010]

[Mode for carrying out the invention] With heat treatment for the retort germicidal treatment performed for a beverage can application, the exfoliation in a film takes place, in order that a non-orientation crystal may generate with heat treatment in the amorphous layer near the interface with the ground sheet steel of a laminate film. When the layer configuration near the interface with the ground sheet steel of a lamination film was appropriately controllable, this invention persons thought that the exfoliation in a film might be improvable, and performed various analyses.

[0011] As a result, as shown in drawing 1, when the density of PET resin changed, it found out that the full width at half maximum to which the Raman shift originated in about [1730cm-] one C=O stretching vibration changed a lot. [with then, the laser Raman spectroscopy which used the laser light of linearly polarized light about PET resin of known / density] When the Raman spectrum was measured and a density and the connection of said full width at half maximum were investigated, it turned out that there is a correlation which shows linearity as shown in drawing 2 between a density and the full width at half

maximum.

[0012] It is well-known that the connection of a formula (1) between the density of resin and volume fraction crystallinity is generally on the other hand (the solid configuration II (KYORITSU SHUPPAN, 1974) of a polymer, 305).

[0013]

Volume fraction crystallinity (%) = $(\rho - \rho_{\text{a}}) / (\rho_{\text{c}} - \rho_{\text{a}}) \times 100$ -- The actual measurement, ρ_{c} , and ρ_{a} of a density of (1), however ρ are the density of a perfect crystal and completeness non-**, respectively.

[0014] Since fixed correlation will be between said full width at half maximum and the crystallinity of resin from the above result, the half band width of drawing 2 from which the density was obtained using known PET resin can be used as an index of the crystallinity of a film. Namely, while a Raman shift specifies the full width at half maximum resulting from about [1730cm-] one C=O stretching vibration in the suitable range using the connection obtained by drawing 2 In laminated steel, by controlling to satisfy the value which specified the layer configuration of the film [/ near the interface with the ground sheet steel] above, the crystallinity of a film may be controlled and the exfoliation in a film may be able to be prevented.

[0015] then, [***** / of the laminated steel with which the laminated steel with which the exfoliation in a film took place, and exfoliation did not take place] The vertical Raman shift investigated the full width at half maximum resulting from about [1730cm-] one C=O stretching vibration by the retort iron pot to the film plane of the resin layer cross section of the sheet steel after heat treatment for 130 degree-Cx 30 minutes, laminated. The results of an investigation of the laminated steel with which the exfoliation in drawing 3 and a film did not take place the results of an investigation of the laminated steel with which the exfoliation in a film took place are shown in drawing 4. In drawing 3 and drawing 4, the sheet steel of a lamination as and sign:- of sign:O are the sheet steel after heat treatment.

[0016] From drawing 3 and drawing 4, the full width at half maximum to which the Raman shift of the side a film / near the sheet-steel interface originated in about [1730cm-] one C=O stretching vibration the layer configuration of a film One or more [25.0cm-] fields (henceforth A field), When it divided into the other field (henceforth B field), it turned out that crystallinity is increasing in A field according to the layer configuration of the film of the sheet steel after heat treatment having the large abatement in a half band width in A field, i.e., heat treatment. Moreover, the exfoliation in a film was generated in A field, and the sheet steel with which the exfoliation in a film took place was understood that the thickness of A field is thick compared with the sheet steel with which the exfoliation in a film did not take place.

[0017] Therefore, growth in the crystallinity in A field causes exfoliation in a film, and it was thought that it depended for change of the crystallinity by heat treatment on the half band width and thickness of A field of as [lamination]. [of the sheet steel] From such a viewpoint, as a result of advancing analyses further, it resulted in this invention.

[0018] In this invention, the Raman spectrum of a resin layer cross section is measured for the polarization direction of linearly polarized light on conditions vertical to a film plane because this condition is most suitable for assessment of the non-orientation crystal which influences the workability of a film itself [at the time of heat treatment]. That is, it is because the crystallinity of a non-orientation crystal can be evaluated when the crystallinity of an orientation crystal makes it vertical to a film plane

when a polarization direction is made parallel at a film plane.

[0019] [if the Reason which limited the full width at half maximum to which the Raman shift originated in about / 1730cm- / one C=O stretching vibration or more / 25.0cm- / with one is smaller than 25.0cm-1, generation of the non-orientation crystal at the time of a friction test will be suppressed, and the exfoliation in a film will be suppressed, but] It is because adhesion force sufficient by the resin layer / sheet-steel interface is not acquired.

[0020] Moreover, in less than 1.0 micrometers, the adhesion of a resin layer / sheet-steel interface is not obtained, but 6.0 micrometers of Reasons which limited the field to 1.0 micrometers or more and 6.0 micrometers or less from the resin layer / sheet-steel interface are exceeded, and are for the exfoliation in a film to arise and for adhesion to deteriorate then.

[0021] in addition, as resin containing polyethylene terephthalate in this invention Resin containing polyethylene terephthalate, such as polyethylene terephthalate / isophthalate copolymerization resin film, a film of only polyethylene terephthalate, and a film that carried out various change of the concentration of isophthalic acid, can be used widely. Moreover, the sheet steel in particular is not limited but can use widely sheet steel, such as cold rolled sheet steel, tinfree steel, a tin plated steel plate, and a galvanized steel sheet.

[0022]

[Working example] Thickness produced by the well-known method as a test specimen : [the tinfree steel of 0.185mm, metallic Cr layer:150mg/m², and hydrated oxide layer:15 mg/m² (all are the coating weight of metal Cr conversion)] The sheet steel which laminated polyethylene terephthalate / isophthalate copolymerization resin film (25 micrometers in thickness) using the lamination roll was used.

[0023] When a film is laminated in the sheet steel, the temperature (Ts) of the sheet steel before laminating a film 230 degrees C - 240 degrees C, By changing the time (Tl) when the lamination roll touches the sheet steel within the limits of 5msec - 60msec The crystallization condition of a vertical film is controlled to a film plane, that is, it can set near a resin layer / the sheet-steel interface. A Raman shift the full width at half maximum resulting from about [1730cm-] one C=O stretching vibration Ts, The thickness of the field was controlled by Tl and produced the laminated steel with which the full width at half maximum to which the vertical Raman shift originated in about [1730cm-] one C=O stretching vibration differs from its thickness to the film plane of the resin layer cross section [/ a resin layer / near the sheet-steel interface].

[0024] [carry out buffing of the cross section of the sheet steel of a lamination / which was produced above / as, and / with the laser Raman spectroscopy using the laser light of linearly polarized light] The polarization direction measured the Raman spectrum of the resin layer on conditions vertical to a film plane, and the Raman shift investigated the full width at half maximum resulting from about [1730cm-] one C=O stretching vibration.

[0025] Commercial Jasco Corp. make NRS-2000 laser-Raman-spectroscopy equipment was used for measurement of a Raman spectrum. To incident light, it measured using Ar⁺ laser (wavelength of 514.5nm) by condensing laser light to about 1 micrometer on a specimen surface with a lens (x100). Since the laser light which came out of the laser oscillator was linearly polarized light with high purity, the polarizer was not used in this measurement.

[0026] Moreover, the retort peel test indicated to JP,H9-123342,A performed adhesion assessment of the laminated steel obtained above. This check is a check which measures the film exfoliation length in the

heat treatment environment of retort germicidal treatment. It is positioned as a check which reproduces the film adhesion of the beverage can which retorts best, and not only the adhesion between the ground sheet steel and a film but both working adhesion film can be evaluated.

[0027] The procedure of a retort peel test is as follows. Laminated steel was cut down to 30mm width x100mm length, and after cutting only the portion of the sheet steel (the film is connected), it bent, and set to the jig, and 100g load was applied. It set into the retort iron pot in this condition, and heat-treated on the conditions for 130 degree-Cx 30 minutes, and the exfoliation length of the film was measured. It is shown that adhesion is so good that exfoliation length is short -- as marks -- 4mm or less -- O and more than 4mm -8mm -- O and more than 8mm -- ** and more than 12mm were made into x for - 12mm.

[0028] Results of an investigation are shown in Table 1. In addition, in Table 1 [the thickness of A field of a resin layer / sheet-steel interface] When one or more [25.0cm-] fields have a half band width in a resin layer / sheet-steel interface and the width of one or more [25.0cm-] fields and one or more [25.0cm-] fields do not have a half band width, the average of the half band width in a 3.0-micrometer-thick field is shown from an interface.

[0029]

[Table 1]

区分	半値幅 (cm^{-1})	厚さ (μm)	レトルトピール長さ (mm)	評点
発明例1	25.1	1.0	6.3	○
発明例2	25.5	2.3	4.8	○
発明例3	25.3	2.9	3.6	◎
発明例4	25.4	3.8	2.5	◎
発明例5	25.1	4.4	3.7	◎
発明例6	25.4	5.2	4.9	○
発明例7	25.5	6.0	6.8	○
比較例1	23.9	-	20.2	×
比較例2	24.8	-	13.5	×
比較例3	25.6	0.5	11.4	△
比較例4	25.4	6.9	10.6	△
比較例5	25.5	11.0	18.3	×

[0030] It turns out that the thickness of one or more [25.0cm-] fields excels [half band width // a resin layer / near the sheet-steel interface] in adhesion altogether in the examples 1-7 of invention (1.0 micrometers or more and 6.0 micrometers or less). The thing of 4.5 micrometers or less excels [thickness / of said field] in 2.5 micrometers or more more especially.

[0031] On the other hand, said half band width is less than [25.0cm-] one, or it turns out that the thickness of one or more [25.0cm-] fields does not have adhesion with what [less than 1.0 micrometers / sufficient] is larger than 6.0 micrometers.

[0032] In addition, although polyethylene terephthalate / isophthalate copolymerization resin film was used in this example Any are sufficient as long as it is resin films containing polyethylene terephthalate, such as not the thing limited to this but a resin film of only polyethylene terephthalate, and a polyethylene terephthalate resin film which carried out various change of the concentration of isophthalic acid. Moreover, although tinfree steel was used as ground sheet steel, you may be which sheet steel, such as tinning, and galvanized sheet steel, sheet steel which is not plated.

[0033]

[Effect of the Invention] According to this invention, the laminated steel excellent in working adhesion which can be equal to strong processing can be offered. The sheet steel of this invention fits the sheet steel used for the beverage can application which retorts.

[Brief Description of the Drawings]

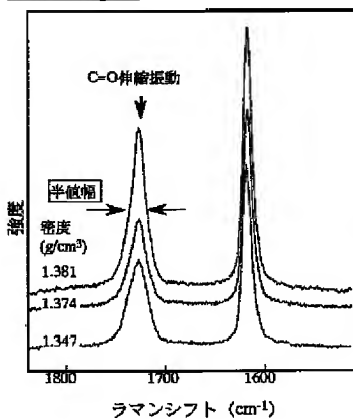
[Drawing 1] Drawing showing the Raman spectrum obtained from PET from which a density differs.

[Drawing 2] Drawing showing the density of PET, and the connection of the full width at half maximum to which the Raman shift originated in about [1730cm⁻¹] one C=O stretching vibration.

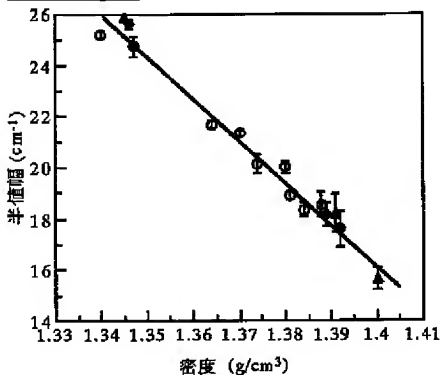
[Drawing 3] Drawing showing the results of an investigation of the layer configuration of a laminate film where the exfoliation in a film took place.

[Drawing 4] Drawing showing the results of an investigation of the layer configuration of a laminate film where the exfoliation in a film did not take place.

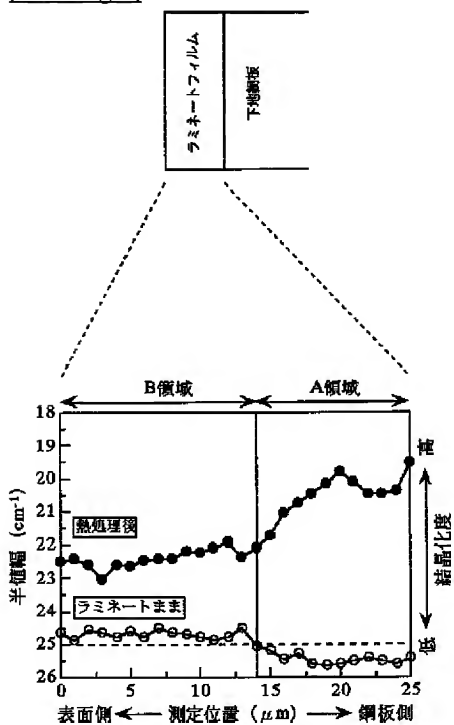
[Drawing 1]



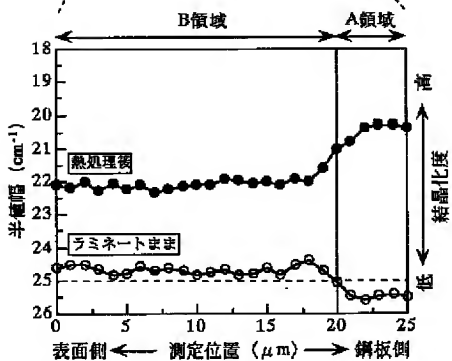
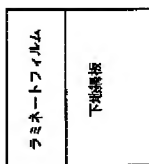
[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-1448

(P2001-1448A)

(43) 公開日 平成13年1月9日 (2001.1.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマート [®] (参考)
B 3 2 B 15/08	1 0 4	B 3 2 B 15/08	1 0 4 Z 4 F 1 0 0
15/18		15/18	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-170838

(22) 出願日 平成11年6月17日 (1999.6.17)

(71) 出願人 000004123
日本鋼管株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号

(72) 発明者 奥出 進也
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(72) 発明者 鈴木 威
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
本鋼管株式会社内

(74) 代理人 100097272
弁理士 高野 茂

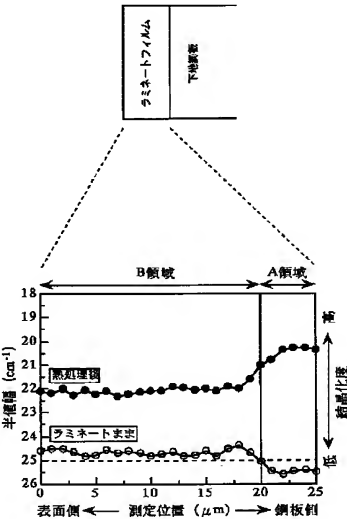
Fターム(参考) 4F100 AA22 AB03B AK41A AK41J
AL01 BA02 EJ69 GB16 GB23
JA20A JK06 JL01 YY00A

(54) 【発明の名称】 加工密着性に優れたラミネート鋼板

(57) 【要約】

【課題】 ラミネートフィルム内剥離を防止し、加工密着性に優れたラミネート鋼板を提供する。

【解決手段】 ポリエチレンテレフタレートを含む樹脂をラミネートした鋼板において、直線偏光のレーザー光を用いたレーザーラマン分光法により、樹脂層断面のラマンスペクトルをその偏光方向がフィルム面に垂直の条件で測定した時、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=O伸縮振動に起因したピークの半値幅が 25.0cm^{-1} 以上となる領域の厚さが、樹脂層／鋼板界面から $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $6.0\mu\text{m}$ 以下であるラミネート鋼板。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンテレフタレートを含む樹脂をラミネートした鋼板において、直線偏光のレーザー光を用いたレーザーラマン分光法により、樹脂層断面のラマンスペクトルをその偏光方向がフィルム面に垂直の条件下で測定した時、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍の $C=0$ 伸縮振動に起因したピークの半値幅が 25.0cm^{-1} 以上となる領域の厚さが、樹脂層／鋼板界面から $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $6.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、加工密着性に優れたラミネート鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、飲料缶などに使用されるラミネート鋼板であって、加工密着性に優れたラミネート鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、飲料缶用ラミネート鋼板として、加工性や伸びに優れかつバリアー性に富む二軸配向性ポリエチレンテレフタレートフィルムを、鋼板にラミネートした材料が提供されている。この材料は、加工性や耐衝撃性といったさまざまな特性を確保するため、ラミネートフィルムの厚さ方向の層構造（結晶化度変化）を高度に制御して製造されている。ラミネートしたフィルムは、下地鋼板との界面近傍における非晶質層と、それ以外の配向結晶層の二層構造を有している（例えば、宮澤ら：表面技術 vol.47, No.8, 677(1996)、特公昭60-47103号公報等）。前記のような二層構造にするのは、飲料缶として必要な加工密着性と耐衝撃性という相反する性能を付与するため、非晶質層は加工密着性を、配向結晶層は耐衝撃性をそれぞれ付与している。飲料缶用途に使用するにあたって、ラミネートフィルムを前記のように二層構造にすることが必要不可欠である。

【0003】近年、軽量化によるコストダウンのために、従来にない強加工による製缶で缶の薄肉化が図られている。このような強加工を受けても、缶に優れた耐食性を持たせるためには、ラミネートフィルムの密着性を向上させる必要がある。

【0004】ラミネートフィルムの密着性を向上させる方法として、特開平9-123342号公報に、下地鋼板表面のクロムオキシサイドの比表面積を特定の範囲に制御した鋼板が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】飲料缶用途に使用する場合、レトルト殺菌処理のために熱処理される。熱処理にともなって、下地鋼板との界面近傍のフィルムの非晶質層に無配向結晶が生成し、フィルム内剥離が生じる。従って、ラミネート鋼板は、ラミネートフィルムと下地鋼板の密着性に優れるだけでなく、フィルム自身の加工性に優れ、フィルム内剥離を防止できることが必要であ

＊る。

【0006】前記特開平9-123342号公報の提案は、ラミネートフィルムと下地鋼板の密着性を向上させるためには有効であるが、フィルム内で剥離が発生するという問題がある。

【0007】本発明は、ラミネートフィルム内剥離を防止し、加工密着性に優れたラミネート鋼板を提供することを目的とする。

【0008】

10 【課題を解決するための手段】本発明者らは、ラミネートフィルムのフィルム内剥離を防止し、ラミネート鋼板の加工密着性を上げるためには、下地鋼板との界面近傍におけるフィルムの非晶質の構造をさらに高度に制御することが有効であると考え、鋭意検討した結果、レーザーラマン分光法により得られた結果に基づいて層構造を規定し、制御することで、加工密着性に優れたラミネート鋼板を提供できることを見出した。

20 【0009】前記課題を解決する本発明の構成は、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETという）を含む樹脂をラミネートした鋼板において、直線偏光のレーザー光を用いたレーザーラマン分光法により、樹脂層断面のラマンスペクトルをその偏光方向がフィルム面に垂直の条件下で測定した時、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍の $C=0$ 伸縮振動に起因したピークの半値幅が 25.0cm^{-1} 以上となる領域の厚さが、樹脂層／鋼板界面から $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $6.0\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする、加工密着性に優れたラミネート鋼板である。

【0010】

30 【発明の実施の形態】飲料缶用途に施されるレトルト殺菌処理のための熱処理によって、フィルム内剥離が起こるのは、熱処理によってラミネートフィルムの下地鋼板との界面近傍の非晶質層に無配向結晶が生成するためである。本発明者らは、ラミネートフィルムの下地鋼板との界面近傍の層構造を適切に制御できれば、フィルム内剥離を改善できる可能性があると考え、種々の検討を行った。

40 【0011】その結果、図1に示すように、PET樹脂の密度が変化すると、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍の $C=0$ 伸縮振動に起因したピークの半値幅が大きく変化することを見いだした。そこで、密度が既知のPET樹脂について、直線偏光のレーザー光を用いたレーザーラマン分光法により、ラマンスペクトルを測定し、密度と前記ピークの半値幅の関係を調査したところ、密度とピークの半値幅の間に図2に示すような直線性を示す相関関係があることが分かった。

【0012】一方、一般的に樹脂の密度と体積分率結晶化度の間に式(1)の関係のことが公知である（高分子の固体構造II（共立出版、1974）、305）。

【0013】

$$\text{体積分率結晶化度}(\%) = (\rho - \rho_a) / (\rho_c - \rho_a) \times 100 \quad \cdots (1)$$

但し、 ρ は密度の実測値、 ρ_c および ρ_a は、それぞれ完全結晶および完全非晶の密度である。

【0014】以上の結果から、前記ピークの半値幅と樹脂の結晶化度の間に一定の相関があることになるので、密度が既知のPET樹脂を用いて得られた図2の半値幅はフィルム¹の結晶化度の指標として使用することができる。すなわち、図2で得られた関係を用いて、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=0伸縮振動に起因したピークの半値幅を適切な範囲に規定するとともに、ラミネート鋼板において、下地鋼板との界面近傍におけるフィルムの層構造を前記で規定した値を満足するように制御することによって、フィルムの結晶化度を制御し、フィルム内剥離を防止できる可能性がある。

【0015】そこで、フィルム内剥離が起こったラミネート鋼板及び剥離が起こらなかったラミネート鋼板のそれぞれについて、ラミネートしたまま及びレトリット釜で $130^\circ\text{C}\times 30$ 分の熱処理後の鋼板の樹脂層断面のフィルム面に垂直方向のラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=0伸縮振動に起因したピークの半値幅を調査した。フィルム内剥離が起こったラミネート鋼板の調査結果を図3、フィルム内剥離が起こらなかったラミネート鋼板の調査結果を図4に示す。図3、図4において、記号：○はラミネートままの鋼板、記号：●は熱処理後の鋼板である。

【0016】図3及び図4から、フィルムの層構造を、フィルム／鋼板界面近傍側のラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=0伸縮振動に起因したピークの半値幅が 25.0cm^{-1} 以上の領域（以下、A領域という）と、それ以外の領域（以下、B領域という）に分けた場合、熱処理後の鋼板のフィルムの層構造は、A領域で半値幅の減少が大きいこと、すなわち熱処理によってA領域で結晶化度が増加していることが分かった。また、フィルム内剥離はA領域で発生しており、フィルム内剥離が起こった鋼板は、フィルム内剥離が起こらなかった鋼板に比べて、A領域の厚さが厚いことが分かった。

【0017】従って、A領域における結晶化度の増加がフィルム内剥離の原因となっており、また、熱処理による結晶化度の変化はラミネートままの鋼板のA領域の半値幅と厚さに依存していると考えられた。このような観点から、更に検討を進めた結果、本発明に至った。

【0018】本発明において、直線偏光の偏光方向をフィルム面に垂直の条件で樹脂層断面のラマンスペクトルを測定するのは、この条件が、熱処理時におけるフィルム自身の加工性を左右する無配向結晶の評価に最も適しているからである。つまり、偏光方向をフィルム面に平行にしたときは配向結晶の結晶化度が、フィルム面に垂直にしたときは無配向結晶の結晶化度が評価可能なためである。

【0019】ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=0伸縮振動に起因したピークの半値幅を 25.0cm^{-1} 以上と限定した理由は、 25.0cm^{-1} より小さいと、剥離試験時の無配向結

晶の生成が抑えられてフィルム内剥離が抑えられるが、樹脂層／鋼板界面で十分な密着力が得られないためである。

【0020】また、その領域を樹脂層／鋼板界面から $1.0\mu\text{m}$ 以上、 $6.0\mu\text{m}$ 以下に限定した理由は、 $1.0\mu\text{m}$ 未満では樹脂層／鋼板界面の密着性が得られず、 $6.0\mu\text{m}$ 越えでは、フィルム内剥離が生じて密着性が劣化するためである。

【0021】なお、本発明においては、ポリエチレンテレフタレートを含む樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合樹脂フィルム、ポリエチレンテレフタレートのみフィルム、イソフタル酸の濃度をさまざま変化したフィルムなど、ポリエチレンテレフタレートを含む樹脂を広く使用できる。また、鋼板は特に限定されず、冷延鋼板、ティンフリースチール、鋳めつき鋼板、亜鉛めつき鋼板などの鋼板を広く使用できる。

【0022】

【実施例】供試材として、公知の方法により作製した厚さ： 0.185mm 、金属Cr層： $150\text{ng}/\text{m}^2$ 、水和酸化物質層： $15\text{mg}/\text{m}^2$ （何れも金属Cr換算の付着量）のティンフリースチールに、ラミネートロールを用いてポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合樹脂フィルム（厚さ $25\mu\text{m}$ ）をラミネートした鋼板を用いた。

【0023】フィルムを鋼板にラミネートする際に、フィルムをラミネートされる前の鋼板の温度（Ts）を $230^\circ\text{C}\sim 240^\circ\text{C}$ 、ラミネートロールが鋼板に接触している時間（Tl）を $5\text{msec}\sim 60\text{msec}$ の範囲内で変化させることにより、フィルム面に垂直方向のフィルムの結晶化状態を制御し、つまり、樹脂層／鋼板界面近傍における、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=0伸縮振動に起因したピークの半値幅はTs、その領域の厚みはTlにより制御し、樹脂層／鋼板界面近傍における樹脂層断面のフィルム面に垂直方向のラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=0伸縮振動に起因したピークの半値幅とその厚みの異なるラミネート鋼板を作製した。

【0024】前記で作製したラミネートままの鋼板の断面をバフ研磨し、直線偏光のレーザー光を用いたレーザーラマン分光法により、その偏光方向がフィルム面に垂直の条件で樹脂層のラマンスペクトルを測定し、ラマンシフトが 1730cm^{-1} 近傍のC=0伸縮振動に起因したピークの半値幅を調査した。

【0025】ラマンスペクトルの測定には、市販の日本分光（株）製NRS-2000レーザーラマン分光装置を用いた。入射光にはAr⁺レーザー（波長 514.5nm ）を用い、レーザー光をレンズ（ $\times 100$ ）により試料表面上で約 $1\mu\text{m}$ に集光して測定を行なった。レーザー発振器を出たレーザー光は純度の高い直線偏光であるため、今回の測定では偏光子は用いなかった。

【0026】また、前記で得たラミネート鋼板の密着性

10

20

30

40

50

評価を特開平9-123342号公報に記載されるレトルトピール試験により行なった。この試験は、レトルト殺菌処理相当の熱処理環境におけるフィルム剥離長さを測定する試験であり、レトルト処理を施す飲料缶のフィルム密着性を最も良く再現する試験として位置づけられており、下地鋼板とフィルム間の密着性だけでなく、フィルムの加工密着性の両方を評価できる。

【0027】レトルトピール試験の手順は以下の通りである。ラミネート鋼板を30mm幅×100mm長さに切り出し、鋼板の部分のみを切断後（フィルムはつながっている）、折り曲げて治具にセットし100gの荷重をかけた。この状態でレトルト釜の中にセットし、130℃×30分の *

* 条件で熱処理し、フィルムの剥離長さを測定した。剥離長さが短いほど密着性が良いことを示しており、評点としては、4mm以下を○、4mm超～8mmを○、8mm超～12mmを△、12mm超を×とした。

【0028】調査結果を表1に示す。なお、表1において、樹脂層／鋼板界面のA領域の厚さは、樹脂層／鋼板界面に半値幅が25.0cm⁻¹以上の領域がある場合は半値幅が25.0cm⁻¹以上の領域の幅、25.0cm⁻¹以上の領域がない場合は界面から厚さ3.0μmの領域における半値幅の平均値を示す。

【0029】

【表1】

区分	半値幅 (cm ⁻¹)	厚さ (μm)	レトルトピール長さ (mm)	評点
発明例1	25.1	1.0	6.3	○
発明例2	25.5	2.3	4.8	○
発明例3	25.3	2.9	3.6	○
発明例4	25.4	3.8	2.5	○
発明例5	25.1	4.4	3.7	○
発明例6	25.4	5.2	4.9	○
発明例7	25.5	6.0	6.8	○
比較例1	23.9	-	20.2	×
比較例2	24.8	-	13.5	×
比較例3	25.6	0.5	11.4	△
比較例4	25.4	6.9	10.6	△
比較例5	25.5	11.0	18.3	×

【0030】樹脂層／鋼板界面近傍における半値幅が25.0cm⁻¹以上の領域の厚さが1.0μm以上、6.0μm以下の発明例1～7は、すべて密着性に優れていることがわかる。中でも、前記領域の厚さが2.5μm以上で4.5μm以下のものがより優れている。

【0031】一方、前記半値幅が25.0cm⁻¹未満であったり、25.0cm⁻¹以上の領域の厚さが1.0μm未満や6.0μmより大きいものは、十分な密着性を有していないことがわかる。

【0032】なお、本実施例では、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート共重合樹脂フィルムを用いたが、これに限定されるものではなく、ポリエチレンテレフタレートのみ樹脂フィルムや、イソフタル酸の濃度をさまざま変化したポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムなど、ポリエチレンテレフタレートを含む樹脂フィルムであればいずれでもよい。また、下地鋼板として、ティンフリースチールを用いたが、錫めっきや亜鉛

めっきした鋼板、めっきされていない鋼板など、いずれの鋼板であってもよい。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、強加工に耐える、加工密着性に優れたラミネート鋼板を提供できる。本発明の鋼板は、レトルト処理を施す飲料缶用途に使用する鋼板に適する。

【図面の簡単な説明】

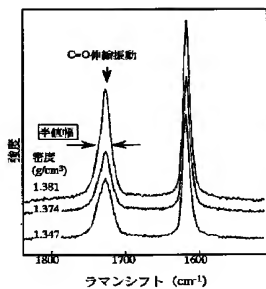
【図1】密度が異なるPETから得られたラマンスペクトルを示す図。

【図2】PETの密度と、ラマンシフトが1730cm⁻¹近傍のC=O伸縮振動に起因したピークの半値幅の関係を示す図。

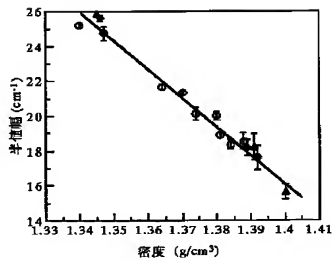
【図3】フィルム内剥離が起こったラミネートフィルムの層構造の調査結果を示す図。

【図4】フィルム内剥離が起こらなかったラミネートフィルムの層構造の調査結果を示す図。

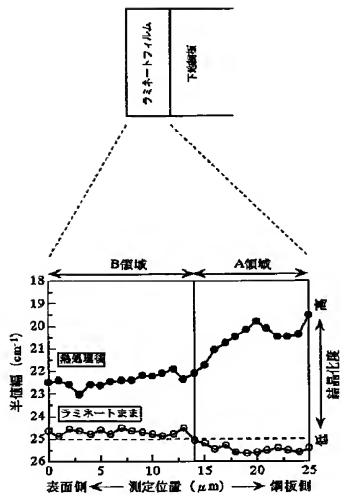
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

